



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-509338

第7部門第1区分

(43) 公表日 平成7年(1995)10月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I
H 0 5 B 33/10		6929-3K	
C 0 9 K 11/06	Z	9280-4H	
H 0 5 B 33/14		6929-3K	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平6-504319
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)7月26日
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)1月27日
(86) 国際出願番号	PCT/GB93/01573
(87) 国際公開番号	WO94/03030
(87) 国際公開日	平成6年(1994)2月3日
(31) 優先権主張番号	9215928.4
(32) 優先日	1992年7月27日
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71) 出願人	ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ ー リミテッド イギリス国、ケンブリッジ シービー1 2 ジェービー ステーション ロード 13
(72) 発明者	フレンド リチャード ヘンリー イギリス国、ケンブリッジ エスビー3 9 エルジー パートン ロード 37
(72) 発明者	ホルムズ アンドリュウ ブルース イギリス国、ケンブリッジ シービー2 2 エイエル ニュートン ロード 19
(74) 代理人	弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス装置の製造

(57) 【要約】

正および負の電荷担体注入電極の間に半導体共役重合体の層を備えるエレクトロルミネッセンス装置において、半導体共役重合体の層と負の電荷担体のための電荷担体注入層との間にバリア層を配置する。バリア層は、例えば反応性の電荷担体注入層により放出された移動性のイオンから半導体共役重合体の層を保護する。バリア層は、場合によってはそれ自体発光性のものとするこもできる。

請求の

1. エレクトロルミネッセンス装置であって、
正の電荷担体を注入し得る第1の電荷担体注入層と、
可溶性の共役重合体であって、励起された際に所定の波長の放射を発するよう
に選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、
負の電荷担体を注入し得る第2の電荷担体注入層と、
前記層によって電界をかけることを可能とする手段と、
第2の電荷担体注入層と第1の層との間に配置された、不溶性半導体共役重合
体の第2のバリア層とを備えることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
2. 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担体
注入層がインジウム-酸化錫 (ITO) であることを特徴とするエレクトロルミ
ネッセンス装置。
3. 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の
電荷担体注入層がカルシウムであることを特徴とするエレクトロルミネッセ
ンス装置。
4. 請求項1、2または3のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置
において、第2の層が前駆体から共役重合体へと熱変換により変換されたもの
であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
5. 請求項1、2、3または4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス
装置において、第2の重合体層も放射を発し得るものとし、第1および第2の層
の厚さが、これらの一部が該装置の発光帯域に少なくとも存在するよう選択され
ることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
6. 請求項1乃至5のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置におい
て、第2のバリア層が、PPVおよびPPVの前駆体共重合体から調製される共
重合体およびポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン) PDMe
OPVよりなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装
置。
7. 請求項1乃至6のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置におい

付着させる、

工程を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

13. 請求項11または12記載のエレクトロルミネッセンス装置の製造方法
において、第2の層を乾燥した後前駆体の第3の層を載置する工程を更に含み、
その後熱処理工程を実施して第2および第3の層の前駆体をそれらの共役重合
体へと変換することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

14. 請求項11、12または13のいずれかに記載の製造方法において、重
合体および当該またはそれぞれの前駆体を載置する工程をスピンコートにより行
うことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

15. 請求項11記載の製造方法において、可溶性の重合体の第1の層を、ク
ロロホルム、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン
のようなエーテル、シクロヘキサノンのようなケトンよりなる群から選択される
第1の溶剤の溶液中でMEHPPVとすることを特徴とするエレクトロルミネッセ
ンス装置の製造方法。

16. 請求項10または14記載の製造方法において、前駆体の形態の第2の
層を、メタノールおよび水よりなる群から選択される溶液中のPPVとすること
を特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

17. 請求項11乃至15のいずれかに記載の製造方法によって製造したこと
を特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

て、第1の層が、MEH ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルペンチ
ロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ペンチ
ロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-ドデシ
ロキシ-1,4-フェニレンビニレン)よりなる群から選択されるポリ(2,5-
ジアルコキシフェニレンビニレン)であることを特徴とするエレクトロルミ
ネッセンス装置。

8. 請求項1乃至7のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置におい
て、半導体共役重合体の第1の層と第2のバリア層との間に第3の層を挿入、第
3の層が発光性の半導体共役重合体であることを特徴とするエレクトロルミ
ネッセンス装置。

9. 請求項8記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が、テ
トラヒドロチオフェニウム (THT) 残留性基前駆体重合体から加工されたPP
Vであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

10. 請求項8記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担
体注入層に隣接する前駆体から変換された不溶性の共役重合体の第4の層がある
ものとする特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

11. エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、
正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、
前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中で可溶性の重合体の第1の層
を付着させ、

第2の溶剤の溶液中で前駆体の形態の第2の層を付着させ、
装置を熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、
負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、
工程を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

12. エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、
正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、
当該または最後の1つの可溶性の重合体層の上にバリア層を付着させ、前記バ
リア層は、不溶性で頑丈な半導体共役重合体からなり、
前記バリア層の上に、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を

明細書

エレクトロルミネッセンス装置の製造

発明の分野

この発明は、エレクトロルミネッセンス装置 (electroluminescent devices)
およびその製造、特に発光層として共役重合体を有するこの種のエレクトロルミ
ネッセンス装置 (デバイス) に関する。

発明の背景

本発明が関する種類のエレクトロルミネッセンス装置は、例えばPCT/WO90/131
48号に記載されている。バロウズ (Burroughes) らによるネイチャー (Nature)
(1990) 347, 539の記述およびブラウン (Braun) とヒーガー (Heeger) による
アプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters) (1991) 58,
1982の記述も参照することができる。

これらの装置 (デバイス) は、溶液加工技術を使用して大きな面積に渡って作
製することができるため、大面積の平坦なパネルディスプレイとしての可能性を
与えるものである。これらのエレクトロルミネッセンス装置 (EL) の基本的な
構造は、2つの電極の間に挟持された重合体膜を備えるものであり、電極の一方
によって電子が注入され、もう一方によって正孔が注入される。

ネイチャー誌 (Nature) の参考文献では、電荷注入電極の選択により電子およ
び正孔の注入割合のバランスをとる重要性が認識されている。このような重合体
については、電子の注入および転送の方が正孔の場合と比較して達成するのがよ
り容易でないことは明らかであるが、このことは、アプライド フィジックス
レターズ (Applied Physics Letters) 誌の記述に説明されているように、カル
シウムのような低い仕事関数の金属を陰極接点層として使用した場合に、デバイ
ス効率が改良されるという事実によって示されている。ホトルミネッセンスに関す
る研究から、このような重合体における励起子について、放射活性のない重要な
減衰チャンネル (non-radiative decay channel) は、消光部位として作用する

帯電欠陥への励起子の拡散によるものであることが特定されている。金属注入電極は多くの欠陥状態を与え得るものであり、発光（重合体）層とカルシウム（電極）層との間に付加的な層を導入することにより、効率を実質的に向上させることができる。このためには、ポリ（メチルメタクリレート）PMMAマトリックス中の分子半導体、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（ブチルPBD）が使用されている。この層は、金属接点への励起子の移動を防止すると共に、電子の注入を増強するよう働くものである。これに関連して、「共役重合体に基く発光ダイオード：色および効率の制御」、ピー、エル、バーン（P. L. Burn）、エー、ビー、ホームズ（A. B. Holmes）、エー、クラフト（A. Kraft）、エー、アール、ブラウン（A. R. Brown）、ディー、ディー、シー、ブラッドレイ（D. D. C. Bradley）およびアール、エイチ、フンド（R. H. Friend）、シンボジウムエヌ（N）、エムアールエス（MRS）秋季総会、ボストン、1991年12月、エムアールエス（MRS）シンボジウム講演録、247、647-654（1992）を参照することができる。

例えば、PCT/WO92/03490号に記載されているように（この内容を参考によりここに援用する）、PPVはそのバンドギャップを調節するために化学的に改変することができる。例えば、ポリ（2, 5-ジアルコキシフェニレンビニレン）は、PPVに対して0. 4 eV程度レッドシフトする。PPVとポリ（2, 5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン）、PDMeOPVとの共重合体により、バンドギャップの精密な調整（fine-tuning）が可能となる。更に、前駆体残留性基（precursor leaving-groups）の制御した除去により、PPVの場合に対するギャップのレッドおよびブルーシフトの両者が可能となるが、この中、後者は、非共役基の存在による頻に沿う共役が中断することによって達成される。

本発明者らは、電極の間に1を超える共役重合体の層を有するデバイスによって顕著な利点が得られることを見出した。この種の構造の1つの利点は、本出願人による同時係属中の出願番号 号（Page White & Farrer Ref. 74 149/VRD）（この内容を参考によりここに援用する）に記載されているように、より広いスペクトルの発光放射を達成することができる点である。

1つの特に適切なカラー発光層は、可溶性の共役重合体、ポリ（2-メトキシ

-5-（2-エチルヘキシロキシ）-4-フェニレンビニレン）MEHPPVである。同様に、ポリ（2-メトキシ-5-（2-メチルペンチロキシ）-1, 4-フェニレンビニレン）、ポリ（2-メトキシ-5-ペンチロキシ-1, 4-フェニレンビニレン）、または、ポリ（2-メトキシ-5-ドデシロキシ-1, 4-フェニレンビニレン）をカラー発光層として使用することができる。他の適切な層はポリ（3-ドデシルチニレン）である。本発明の1つの目的は、これらの、および類似する層が有効に機能し得るように保護されるデバイスを提供することである。

発明の要旨

本発明の1つの面によれば、正の電荷担体を注入し得る第1の電荷担体注入層と、可溶性の共役重合体であって、励起された際に所定の波長の放射を発出するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、負の電荷担体を注入し得る第2の電荷担体注入層と、前記層を横切って電界をかけることを可能とする手段と、第2の電荷担体注入層と第1の層との間に配置された、不溶性半導体共役重合体の第2のバリア層とを備えることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置が提供される。

第1の電荷担体注入層は、インジウム-酸化錫（ITO）とすることができる。第2の電荷担体注入層は、一般に低い仕事関数を有すると共に反応性である、例えばカルシウムからなる物質とする。よって、不溶性の重合体層は、反応性の電荷担体注入層によって放出された移動性のイオンから可溶性の重合体層を保護するよう働く。

第2の層は、熱変換によって共役重合体への前駆体から変換されたものとする。

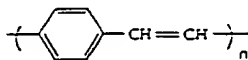
共役重合体のバリア層を提供する他の方法には、溶液もしくは熔融処理、または気相蒸着が含まれる。他の方法では、重合体層を載置し、その場で実施する架橋結合反応によって、これを不溶性かつ頑丈なものとする。

第2の重合体層も放射を行うことができ、第1および第2の層の厚さは、これらの一部が少なくともデバイスの発光帯域内にあるよう選択することができ、こ

れにより両者の層から放射が行われる。ここで使用する「共役重合体」という用語は、三環が完全に共役し、鎖の長さに沿って延長されたパイ分子軌道を有するか、または実質的に共役にするが、三環に沿って種々の位置で無作為にもしくは規則的に共役が中断される重合体を示すものである。その範囲には、ホモ重合体および共重合体が含まれる。本発明では、薄いエレクトロルミネッセンスフィルムを形成し得る共役重合体のいずれかの組合せを利用することができる。

特に、好適な共役重合体には、ポリ（p-フェニレンビニレン）PPVおよび当該重合体を含む共重合体が含まれる。それぞれの層に対して使用される重合体の好適な特徴としては、酸素、水分および昇温した温度に対する露呈に対して安定であるべきであり、下部層に対する良好な接着性、熱およびストレスにより誘導される亀裂に対する良好な抵抗性、収縮、膨潤、再結晶化または他の形態変化に対する良好な抵抗性を有するべきである。更に、重合体層は、例えば、高い結晶化度および高い熔融温度によって、イオン/原子移動過程に対して弾力的であるべきである。特に好適な重合体は、前記言及した文献、特にPCT/WO90/13148号（この内容を参考によりここに援用する）に記載されている。

共役重合体の膜は、好ましくは次の式：

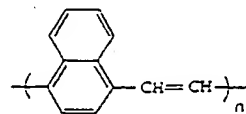


（式中、フェニレン環は、必要に応じてアルキル（好ましくはメチル）、アルコキシ（好ましくはメトキシまたはエトキシ）、またはハロゲン（好ましくは塩素または臭素）からそれぞれ独立に選択される1以上の置換基を担持し得る）のポリ（p-フェニレンビニレン）[PPV]の膜とする。

その置換された誘導体を含むポリ（アリーレンビニレン）のいずれか、またはポリ（アリーレン）のいずれかから適切である。この明細書全体に渡って、「アリーレン」という用語は、ヘテロアリーレン並びに融合環構造を含む1以上の環構造を組み入れたアリーレンを含む全ての種類のアリーレンをその範囲に包含することを意図する。

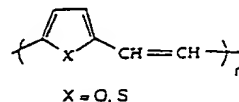
ポリ（p-フェニレンビニレン）から誘導される他の共役重合体も、本発明のエレクトロルミネッセンス装置における重合体膜として使用するのに適切である。この種の誘導体の典型的な例は、次のようにして誘導される重合体である：

(i) 式(1)のフェニレン環を融合環系により置換する、例えば、フェニレン環をアントラセンまたはナフタレン環系により置換して、例えば、次のような構造を与える：



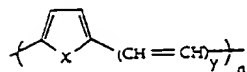
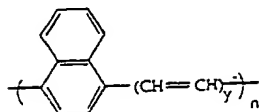
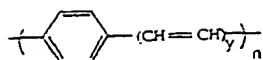
これらの代替的な環系も、フェニレン環に関して前記した種類の1以上の置換基を担持することができる。

(ii) フェニレン環を複素環系、例えば、フランまたはチオフェン環により置換して、例えば、次のような構造を与える：



前記同様、複素環系も、フェニレン環に関して前記した種類の1以上の置換基を担持することができる。

(iii) それぞれのフェニレン環（または(i)および(ii)に前記したそれぞれの他の代替的な環系）に関連するビニレン部分の数を増加させ、例えば次のような構造を与える：



(式中、yは2、3、4、5、6、7…を表す)

ここでも同様に、項系は前記した種々の置換基を担持することができる。

これらの種々の異なるPPV誘導体は、異なる半導体エネルギーギャップを有し得る。

本発明で使用するのに特に適切な他の重合体は、PCT/WO92/03490号(この内容を参考によりここに援用する)に記載されている半導体共重合体である。好適な態様では、共重合体は共役ポリ(アリーレンビニレン)共重合体であり、共重合体の膜の形成の際の除去に対して実質的に安定な修飾基を含ませることにより飽和した一定割合の共重合体のビニル基を有するものである。飽和したビニル基の割合により共役の程度を調節し、これにより共重合体の半導体バンドギャップを変調させる。

好ましくは本発明で使用する重合体は、共役した形態へと実質的に変換される前駆体として、または本質的に可溶性の重合体として加工され得るものとする。ここで言及する重合体の幾つかは電界発光性であり、第1の層のために選択することができる。他のものは電界発光性の性質を有さないが、第2のバリア層のた

る。

本発明の他の面によれば、エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、以下の工程：

正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、

前記第1の電荷担体注入層の上に、励起された際に放射をするように選択されたバンドギャップを有する可溶性の半導体共重合体の少なくとも1つの層を付着させ、

当該または最後の1つの可溶性の重合体層の上にバリア層を付着させ、前記バリア層は、不溶性で頑丈な半導体共重合体から構成するものとし、

前記バリア層の上に、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、

を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法が提供される。

この発明は、前記特定した方法のいずれか1つによって製造されたデバイスも含まれる。

本発明者らは、驚くべきことに、遙かに丈夫でない可溶性重合体の層の頂部上の前駆体經由重合体の十分な変換を、可溶性の重合体を損なうことなく達成することができることを見出した。熱変換のための好適な温度200℃では、通常は可溶性の重合体層は溶融または軟化することが予期される。

可溶性の重合体は、第1の溶剤には可溶性であるが第2の溶剤には可溶性ではないよう選択し、重合体へ前駆体は、第2の溶剤には可溶性であり第1の溶剤には可溶性ではないよう選択する。

これにより、多層デバイスを構成するために本発明の方法を利用することが可能となる。

1つの態様では、第2の層が乾燥した後に、前駆体の第3の層を載置する更なる工程がある。その後熱処理工程を実施し、第2および第3の層の前駆体をそれらの共重合体へと変換する。

好ましくは、重合体および前駆体を載置する工程はスピンコートによって行うものとする。

めには適切である。

好適な態様では、可溶性の共役重合体層は、ポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)、例えば、ポリ(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、MEHPPVとし、不溶性の重合体層は、PPVおよびポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、PDMEOPVの前駆体共重合体から用意される共重合体とする。不溶性の重合体層はPPVとすることができる。

1つの好適な態様では、可溶性の層とポリ(p-フェニレンビニレン)、PPVの不溶性の層との間に第3の層があるものとし、これをテトラヒドロチオフェニウム(THT)残留性((THT)-leaving)前駆体重合体から加工する。適切に選択した厚さにより、3つの層の全てが発光することができる。更なる態様では、第1の電荷担体注入層に隣接して、前駆体から変換した不溶性の共役重合体の第4の層がある。第2の層における前駆体の共役重合体への変換により、酸(H⁺イオン)が放出されるが、電荷注入層に隣接する第4の重合体層は、これらのH⁺イオンによる化学的攻撃から電荷担体注入層を遮蔽するよう働く。正の電荷担体注入層に隣接する第4の重合体層は、不活性とすか、または遮断性の官能基(例えば、PPVのメトキシ置換前駆体重合体、ジメトキシPPV、ジメチルPPV、ポリアニリンおよび誘導体、ポリビニルカルバゾール、ジメチルPPVと他のより高いバンドギャップの重合体との混合物)を担持するものとすることができ、発光帯域への正の電荷担体の転送を助成する。

本発明の他の面によれば、エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、以下の工程：

正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、

前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中の可溶性の重合体の第1の層を付着させ、

第2の溶剤の溶液中の前駆体の形態の第2の層を付着させ、

デバイスを熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、

を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法が提供される。

本発明が関する種類が多層エレクトロルミネッセンス装置は、強度、機械的剛性、高温における安定性、および前駆体の重合体への変換の際に放出されるイオンの拡散または移動に対する抵抗性を有する。同時に、可溶性の重合体の望ましい性質、例えばその望ましい色または発光についての高い効率を活用することができる。

好適な態様では、可溶性の重合体はポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)とする。例としては、MEHPPV、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルペンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ペンチロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-ドデシルロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、または長い可溶化アルコキシ基、直鎖または分岐とする少なくとも1つのアルコキシ基を有する他のポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)がある。他の適切な可溶性の共役重合体は、ポリ(アルキルチエニレン)から選択することもできる。1つの例はポリ(3-ドデシルチエニレン)である。

本発明では、負の電荷担体を注入する第2の電荷担体注入層に対して、その一方の側で可溶性の重合体を保護する。好ましくは、それぞれの前駆体から変換した不溶性の重合体層によって両方の側で可溶性の重合体を保護する。

従って、本発明は、異なる溶剤中での重合体および/または前駆体の異なる溶解度により、下部層上への重合体の層の配置を可能とするエレクトロルミネッセンス装置の製造を企図したものである。よって、1つの態様では、PPV前駆体重合体層を、MEHPPVの層の頂部上にスピンコートする。前駆体重合体は、MEHPPV(これはそれ自体はクロホルム溶液から付着させる)の溶剤ではないメタノールの溶液とする。メタノールの代替物として水を使用することができる。クロホルムの代替物として、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素、またはテトラヒドロフランのようなエーテルを使用することができる。更なる代替物として、ケトン、好ましくはシクロヘキサノンを使用することができる。

本発明のより良い理解のために、またこれをどのように実施して効果をもたらすかを示すために、添付図面を参照して以下に説明する。

図面の簡単な説明

図1a、1bおよび1cは、a) PPV、b) PPVとPDMeOPVとの共重合体、およびc) MEHPPVの化学構造を示す。

図2aは、対数-対数目盛で4つのデバイスのそれぞれの電界の強さに対する電流密度を示す。

図2bは、等分目盛で電圧に対する電流密度を示す。

図3a〜3dは、4つのエレクトロルミネッセンス装置1〜4Vの構造を模式的に示す。

図4は、(a) サンプルI、(b) サンプルIII、(c) サンプルII、(d) サンプルIV、(e) 単層共重合体エレクトロルミネッセンス装置、(f) 単層PPVエレクトロルミネッセンス装置の電界発光スペクトル(全てIのピーク発光に対して標準化しオフセットしたもの)、(g)〜(i) 重合体a、bおよびc自体の吸収スペクトルを示す。曲線gは重合体c) MEHPPVに対応し、曲線hは重合体a) に対応し、曲線iは重合体b) に対応する。

好適な態様の説明

3つの異なる半導体ポリ(アリーレンビニレン)を、この発明を説明するために使用する。

(a) (図1a) ポリ(p-フェニレンビニレン)、PPVを、メタノールに可溶性のテトラヒドロチオフェニウム(THT)残基性前駆体重合体から加工した。PPVは、約2.5 eVの π - π^* バンドギャップを有する。

(b) (図1b) PPVへのランダム前駆体共重合体と、メタノールに可溶性であるポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、PDMeOPVとから共重合体を調製した。単量体の供給比率は9:1とした。この種の共重合体の合成は、例えば、ビーバーン(P. Burn)らによりエムアルエス(MRS)、ボストン、1991年で提示され、マツ、レス、ソック、シンプ(Mat. Res. Soc. Symp.) 1992 247, 647-654で公開された「共役重合体に基くLED: 色および効率の制御」と題された論文に記載されている。ここで使用する実験条件下で、熱変換の後に得られる重合体のバンドギャップは、ジアルコキシ置換フェニ

ルを熱変換し、前駆体重合体を変換した。カルシウム接点をサンプルの上に真空蒸着させ、サンプルを密封封止した。サンプルの面積は1 mm²とした。ここでは4つの多層デバイス構造について検討した。構成の詳細を表1にまとめると共に図3a〜3dに示す。

図3aに示すデバイスIを形成するために、最初に共重合体(b)への前駆体を用いて20 nmの厚さで(層21)、インジウム-酸化錫被覆ガラス基体1をスピニングコートした。この層を乾燥させた後、PPV(a)への前駆体を230 nmの厚さで(層22)スピニングコートにより積層し、乾燥させた。最後に、MEHPPV(c)の層23を50 nmの厚さでスピニングコートにより積層した。層21および22はメタノールの溶液に積層し、層23はクロロホルムの溶液に積層した。その後サンプルを熱処理し、層21では共重合体へと、層22ではPPVへと前駆体の熱変換を生起させた。最後に、層23上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

図3bに示すデバイスIIは次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基体1上に、50 nmの厚さでMEHPPVの第1の層31をスピニングコートし、これを乾燥させた後、PPV32への前駆体を50 nmの厚さでスピニングコートし、乾燥させた。その後、共重合体33への前駆体を20 nmの厚さでスピニングコートにより積層した。第1の層31はクロロホルムの溶液に積層し、第2および第3の層32、33はメタノールの溶液に積層した。デバイスを熱処理し、層32および33の前駆体をそれぞれ重合体PPVおよび共重合体へと熱変換した後、カルシウム接点2を層33の上に真空蒸着した。

図3cに示すデバイスIIIは次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基体1上に、共重合体への前駆体の第1の層41を20 nmの厚さでスピニングコートした。前駆体を乾燥させた。MEHPPVの第2の層42を50 nmの厚さでスピニングコートにより積層して乾燥させた後、PPVへの前駆体の第3の層43を150 nmの厚さでスピニングコートにより積層する。この層が乾燥した後、共重合体への前駆体の第4の層44を20 nmの厚さでスピニングコートにより積層した。その後デバイスを熱処理し、前駆体をそのそれぞれの共役重合体へと熱変換し、層44の上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

レンに隣接するビニル炭素に置かれていないメトキシ基の存在のために、PPVに対してブルーシフトする。この結果得られる共重合体は、約2.6 eVの π - π^* バンドギャップを有する。

(c) (図1c) 使用した第3の重合体は、ポリ(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、MEHPPVである。長いアルキル側鎖基のために、PPVのこの誘導体は可溶性であり、クロロホルムから加工するものとした。これは約2.2 eVの π - π^* バンドギャップを有する。

PPVのTHT残基性前駆体および共重合体の両者は、溶剤の溶液でのスピニングコートにより積層することのできる種類のものであり、乾燥させると安定な層を形成し、この上に更なる層を積層することができる。これにより、一旦層を乾燥させたならば、付加的な重合体層の積層する付着により最初の層が除去されることがないため、多層構造の構成が可能となる。2つのTHT残基性前駆体重合体はクロロホルムに不溶性であるが、メタノールには可溶性である。MEHPPVはクロロホルムに可溶性であるが、メタノールには不溶性である。この溶剤の差異により、MEHPPVの除去を伴うことなくMEHPPVの層の頂部に前駆体の層をスピニングコートすることが可能となる(逆もまた同じ)。かくして3つの異なる重合体により構成される多層構造を構築した。

共役重合体の多層デバイスを次のように構築した。インジウム-酸化錫(ITO)被覆したガラス基体をアセトンを用いて、その後プロパン-2-オール(オール)を用いて、両者とも超音波浴中で完全に洗浄した。重合体または前駆体の層(前記説明したように一方が他方の頂部にあるものとする)をスピニングコートすることにより多層構造を形成した。全ての層は窒素を満したグローブボックス(O₂とH₂Oの含有量: 10 ppm)内でスピニングコートした(全ての後続する加工工程もこの中で行った)。重合体層の厚さは、スピニング速度および溶液濃度の両者の調節によって次のように設定した: 共重合体は20 nm、MEHPPVは50 nm、およびPPVは50 nm以上。個々の重合体層および全体の重合体層の厚さは、デクタクIIA表面輪郭測定装置(Dektak IIA surface profiler)を用いて測定した。200°Cで真空中(10⁻⁴トル)にて12時間サンプル

図3dに示すデバイスIVは次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基体上に、共重合体51への前駆体を20 nmの厚さでスピニングコートした。その後これを乾燥させた。PPV52への前駆体を30 nmの厚さでスピニングコートにより積層して乾燥させた後、共重合体53への前駆体を20 nmの厚さでスピニングコートにより積層した。その後サンプルを熱処理し、第3の層53上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

これらの構造において、カルシウム接点2は負の電荷担体を注入するための陰極として働き、インジウム-酸化錫は正の電荷担体を注入するための陽極として働く。参照番号4は負の接点を示し、参照番号6は正の接点を示す。

デバイスII、IIIおよびIVにおいて、カルシウム接点2に隣接する層は、熱処理後に普通溶剤に不溶性である共重合体の層である。この層は、発光領域への電荷担体の注入を可能としながら、陰極を化学的攻撃から遮蔽するバリア層として作用する。共重合体のこの層は、反応性の陰極から放出された移動性のイオンの重合体層を介する拡散に抵抗するように働く。更にこれは、強度、機械的剛性および高温における安定性をデバイスに与えるものでもある。更にこれは、必要な色や発光の高い効率のようなMEHPPVの望ましい性質を活用できるような、可溶性の重合体(MEHPPV)を保護するものである。図1bに示したものに代えてバリア層として使用することのできる他の共役重合体または他の重合体には、PPVのメトキシ置換前駆体重合体、ジメトキシPPV、ジメチルPPV、ポリアニリンおよび誘導体、ポリビニルカルバゾール、ジメチルPPVと他のいずれかのより高いバンドギャップの重合体との配合物がある。

前記説明したように、インジウム-酸化錫被覆ガラス基体はデバイスの陽極として働く一方、カルシウム接点2は陰極として働く。これらにより、層を横切って電界をかけるのを可能とする手段が構成される。

ケイスレイ(Keithley) 230電源を用いてITOに対して正のバイアスを与えることによりデバイスを駆動し、ケイスレイ195Aマルチメーターを用いて電流をモニターした。ITO基体を介して電界発光(EL)を観察した。一体化された光出力は、大面積の校正したシリコンフォトダイオードをフォトンペアモードでモニターし、1 M Ω の抵抗体に対する電圧としてフォト電流を測定した。

スペクトル解像度測定は、コデルグ (Coderg) のダブルモノクロメーターとハマトツ R 943-0 2 光電子増倍管とを使用して行った。注入した電荷当り生成されたフォトンとしてここで定義する内部量子効率、約 5 cd/m^2 のデバイス強度で測定した。内部量子効率を計算する際は、ブラウン (Brown) らにより著述された「合成金属 (Synthetic Metals)」の 1992 年版の記事に記載されているように、ガラス基体による屈折の効果を考慮した。UV/可視吸収スペクトルは、シリカ基体上にスピンコートした重合体のサンプル上で、パーキン・エルマー (Perkin Elmer) の分光光度計を用いて記録した。

4つのデバイス構成は、赤〜黄緑色の発光を示す。これらのデバイスについての電気的および光学的の強さを表し、並びに図 2a、2b および 4 に示す。表 1 では、インジウム-酸化錫 1 から始まる数字の順序で層に番号を付けている。図 2a および 2b では、異なる厚さで組合わされた重合体層は異なる駆動電圧を与えるが、これらは電界に対する電流密度について汎用的な曲線を与えるよう目盛を付していることが銘記されるべきである。図 2b は、4つのデバイスの電界電圧特性に対する電流密度を示す。図 4 は、個々のデバイスからの発光スペクトルを示す (スペクトルは、ピークの発光波長で等しいピーク高さを与えるよう相対し標準化したものである)。PPV および共重合体の単層デバイスからの発光スペクトルも示す。3つの重合体の吸収スペクトルも示すが (曲線 g、h、i) (1 のピーク $\pi-\pi^*$ 吸収係数を与えるよう標準化した)、異なる光学的バンドギャップを示している。

図 2a および 2b は、順バイアスの下での電流密度は、当初電界によって決定されることを明らかに示す (個々の層の厚さの合計により割った印加電圧として計算した)。ピー、エル、バーン (P. L. Burn) らによる前記参考文献で言及された PPV およびブチル PBD/PMMA 層を用いて形成されたデバイスについて得られた結果と異なり、ここで検討したデバイスは重合体層の間の界面における空間電荷の大きい蓄積を示さない。また、金属電極層と接触する重合体についてのバンドギャップの小さな差異が、電荷注入のための閾値電界に実質的に影響を与えることもない。

個々の構造は所定範囲の異なる発光色を与えるが、これらを解析することによ

り、どの重合体層が励起子

性減衰のための部位として作用しているかを

特定することができる。

構造 I は、単一の重合体層、この場合は MEHPPV の発光スペクトル特性を示すみの構造であった。PPV または共重合体層で減衰する励起子からの発光スペクトルに対する寄与はない。約 2.35 eV のエネルギーでは発光がないためであるが、これに対して PPV および共重合体の両者の発光スペクトルは、2.35 eV で強い発光強度を有する。恐らくこのために、電荷の注入がデバイスにおける制限過程となり、このため電荷および正孔が電荷注入カルシウム接点 2 に隣接する再結合帯域で出会うこととなる。MEHPPV 層で形成された励起子が、より大きいバンドギャップを有する他の重合体層へと移動するのは好ましくない。同じ議論によって、PPV 層からの発光スペクトルに対する寄与が何らかのことは、この層では電子-正孔の捕獲 (electron-hole capture) が生起しておらず、このため電界の影響下で電子は MEHPPV 層を介して PPV 層へと移動しないことを示している。共重合体および PPV 層は、正孔輸送層として作用している。発光スペクトルは、異くべきことに、熱変換過程は MEHPPV に損傷を与えず、またはこれを変化させないことも示している。

構造 II は構造 I と同一の重合体層の組合せを有するが、他の様式で構成されたものである。このデバイスの発光スペクトルは、発光は 1.55 eV 未満から 2.5 eV を越えて広い。1.75 eV では、PPV および共重合体の両者は無視し得る発光であるが、サンプル II の発光はなおピーク発光の 15% を越えており、これは MEHPPV 層に局在する励起子の放射活性の減衰による寄である。同様に、2.35 eV では MEHPPV の発光はゼロであるが、サンプル II の発光は、このサンプルについてのピーク発光のなお 30% を越えているため、このエネルギーにおける発光は共重合体または PPV 層に局在する励起子の減衰による。従って、このデバイスは、明らかに I を越える重合体層から発光する共役重合体デバイスの例である。個々の重合体層における励起子の発生の性状は後に説明する。

構造 III は、構造 II の場合と極めて類似する発光スペクトルを有する。従って、このデバイスの発光は、前記説明したのと同じ理由により、MEHPPV

(i) 電子-正孔捕獲帯域の幅

電子-正孔捕獲がクーロン引力によって媒介され、半径 r 捕獲 (r_{capture}) の球体内で生起するものとし、この引力は熱エネルギーを超えるものと考えよう。すると:

$$kT = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{capture}}}$$

$$r_{\text{capture}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

相対誘電率 ϵ_r について約 4 の値をとるとすると、室温ではおよそ $r_{\text{capture}} \approx 1.4 \text{ nm}$ となる。デバイスを介する電荷のドリフトについての単純なモデルから、界面における担体転送のバリアの非存在下では、正および負の電荷担体の空間電荷密度は低く、電子-正孔捕獲帯域の幅は、例 I ~ IV で使用した重合体層の厚さの範囲にあるとモデル化できる。電流密度 j および担体移動度 μ の電界 F では、担体密度 p は次の式によって与えられる:

$$p = j / e v = j / e F \mu$$

$j = 1 \text{ mA/cm}^2$ および $F = 10^4 \text{ V/m}$ の典型的なデバイスの動作値をとり、大半の類似する共役重合体において観察されているように、移動度 $\mu \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と仮定すると、 p 型の担体は担体密度 $p = 6.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ を与える。これは約 120 nm の担体-担体分離を与えるものである。

電子が移動度 μ を有するとすると、時間 t において電子が受ける衝突の数は $t F (\mu_e + \mu_h) p_0$ である (式中、 o は衝突断面積である)。全ゆる衝突が捕獲に帰着すると仮定すると、次の式によって与えられる電子-正孔捕獲帯域の幅 W_{ph} を見換えることができる:

層および PPV または共重合体層の少なくとも 1 つに局在する励起子の減衰によって影響される。付加的な共重合体層は、発光スペクトルに対しては無視し得る効果を有するものと考えられ、ITO に隣接する付加的な共重合体層には励起子は実際に局在しないと推定される。このデバイスも、MEHPPV が他の層によって両方の接点から分離されているために、重合体多層デバイスの塊質の中で励起子の減衰が生起する例である。

構造 I V は、PPV 層および共重合体層の両者からの寄与のある発光スペクトルを有する。発光スペクトルは、2.07、2.26 および 2.39 eV でフォノン構造を示すが、これは共重合体におけるよりも明瞭であるにも拘らず、PPV の場合より明白なものではない。

これらのデバイスは負および正の電極における電子および正孔の注入によって作動し、電子-正孔捕獲を伴って励起子形成し、これがその後放射活性をもって減衰し得る。幾つかの重合体の層の導入に伴う電流密度-電界の強さの大きな変化はないため、恐らく、これらの層の間の界面における空間電荷の蓄積に帰着する電荷の針止めは殆どまたは全くない。よって、内部電界の変更は殆どなく、電荷注入および電荷移動の条件は、類似するバンドギャップを有する幾つかの重合体の層の存在によってそれ程影響を受けない。

構造 I ~ IV では、幾つかの重合体層における発光は、50 nm を越える合計の厚さの発光帯域で観察することができる。この広い発光帯域を生じさせる移動性の分子種を同定するのは興味深い。移動性の分子種の 2 つの候補は、(i) 電荷担体および (ii) 中性励起子である。これらの荷電した分子種および中性の分子種の挙動に応じて、広い電子-正孔捕獲帯域が狭小であるものの、励起子の拡散が広い発光帯域を生成するよう作用する境界からの範囲における挙動が見られるのを期待することができる。

従って、エレクトロルミネッセンス装置内における共役重合体の層の正確な厚さおよび配置を、ここに説明するモデルを参照して、重合体バンドギャップ、重合体における電子-正孔移動度、および励起子拡散の寿命に関する値を知ることから確認することができる。最初に 2 つの単純なモデルによってこれらの事例を概説し、2 つの機構によって生ずる幅の見積りを与えるものとする。

$$W_{c-h} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p) p \sigma} = \frac{\mu_n \mu_p \sigma F}{(\mu_n + \mu_p) p \sigma} = \frac{\mu_n \mu_p \sigma F}{(\mu_n + \mu_p) p \sigma_{\text{capacitor}}}$$

ここでこの値を使用し、前記見出した正孔の移動度に基づき、かつ等しい電子および正孔の移動度を仮定すると、およそ $W_{c-h} \approx 4000 \text{ nm}$ の値となることが分る。この幅は、ここで認められるより遙かに大きく、陰極付近の遙かに小さい厚さへの針じ込めは、遙かに低い電子の移動度に起因すると考えられる。

(i) 励起子拡散長さ

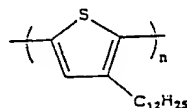
起点からの変位の固有分散 $1/r \sim D/r$ を有する単純な励起子拡散式を想定することが出来る。0.25 ns を越える励起子の寿命 τ が P PV において測定されている。分子半導体における拡散係数 D の大きさの典型的な値は $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度であり、これらの共役重合体における係数はこれを越えない。従って、これらの値は、1~5 nm の励起子の拡散長さの見積りを与える。

多層発光は構造 I ~ IV においてのみ観察されるが、最初に構造 I の解析を考へることは有意義である。構造 I の発光スペクトルは MEHPPV の単一重合体層に特徴的であるため、再結合帯域は恐らく MEHPPV 層の 50 nm の厚さ内に限られる。前記した解析から、電子の移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 未満である場合は、このような帯域厚さは、クーロン相互作用による電子-正孔捕獲に対してのみ一貫性のあるものである。有機半導体における少数の担体の移動度は、多数の担体のものよりしばしば有意に小さいため、これが真相であると考えられる。他の説明としては、MEHPPV 層から P PV 層への電子の移動に対するバリエーションがあるため、再結合帯域が MEHPPV 層に制限されるというものである。

既に示したように、構造 I ~ IV においては、スペクトルシフトは、カルシウム接点に隣接するだけに止まらず層内で発光が生起することを示している。発光層の幅は電子-正孔捕獲帯域の幅に従って、決定されるというシナリオでは、電子は P PV から MEHPPV へと通過するため、これらの全ての構造における電子の移動に対するバリエーションは存在しない。このように、電子-正孔捕獲帯域は、幾つかの重合体層を介して延在し、構造 I ~ IV においては 200 nm 以上に達している。よって励起子は幾つかの異なる重合体層で形成された後、幾つかの重合

エネルギー転送は、十分に研究された現象である。

この発明の更なる例を以下に説明する。MEH-PPV に代えて、異なる可溶性の共役重合体を使用する。使用する重合体はポリ(3-ドデシルチエニレン)、P3DPT であり、その化学構造は次の通りである：



この重合体は、ドデシル側鎖によって可溶性であり、例えば、クロロホルムの溶液から処理される。これは良好なホトルミネセンスを示し、エレクトロルミネセンス装置において機能することが示された。

例 I の 2 つの前駆体経路層に代えて、ITO 接点 I 上で P3DPT の層 (厚さ 500 nm) を用い、更に頂部にスピコートした P PV 前駆体の層を用い、その後加熱して P PV へと変換し (200 °C、12 時間)、例 I と同様の様式でデバイスを製造した。最終段階としてこの上にカルシウムを蒸着した。

このデバイスは電荷注入について高い閾値電圧を示し、容易に見ることのできる発光を与えるには 80 V 以上を必要とする。この高い駆動電圧は、P3DPT 層の相当な厚さによるものである。このデバイスについての量子効率率は約 0.08 % であると認められた。

出力された光は肉眼では深い赤であると観察され、相当に P PV の赤に対して P3DPT の発光の特徴を示した。P PV 層からの発光は P3DPT 層を介して目視されたが、ITO/ガラス基板は、P3DPT による P PV の発光の吸収によって強く減衰されたようである (P PV の発光は、より低いバンドギャップを有するため、P3DPT の吸収バンドに該当する)。

このデバイスは種々の特徴を示す：

(i) 発光は、陰極に直ぐ隣接していない層で生成される。P PV 層からも発光が観察されることが理由あるものとして期待される (例 I 参照)。したがってこれは多層発光デバイスの他の例であるが、1 つの層が他の層によって生成さ

れた光を吸収する問題が重合体層の厚さにより回避されるよう、最適には改変されるべきである。

(ii) 更に、これは前駆体重合体の層が可溶性の重合体層上に逐次載置されたデバイスであって、重合体の異なる溶解度の利点があり、共役形態へ変換するのに必要な熱処理の後にも構造が残存するものである。

以上をまとめると、本発明者は、1 を越える層からの発光を伴う多層エレクトロルミネセンス装置を製造できることを突き止めた。この種々の多層構造は、所定範囲の用途においてデバイス特性を調節するために使用することが出来る。例えば、少なくとも 2 つの重合体層を同時に発光させるよう配置することができる。これにより、単層で達成できる場合より広いスペクトルの生成が可能となり (構造 I、I ~ IV および V 参照)、白色光源の製造を可能とすることができる。

突き止めた特に重要な点は、発光が生起するデバイスの領域を十分に広く配置することができるため、幾つかの重合体層が同時に発光することができるというものである。恐らく、この理由は、第 1 に、2 つの重合体層の間の界面で電荷の捕獲がない状態では、電子-正孔捕獲過程は少なくとも 50 ナノメートルの重合体の厚さを必要とし、このためこの厚さの領域で励起子が形成されることにある。第 2 に、一旦形成された励起子は減衰する前に拡散し得て、この拡散の過程により発光帯域の幅を更に広げることができる。本発明者は、最適な性能のためには、以下の点を考慮するようデバイスを製造すべきであることを特定した。例から明らかなように、発光は通常は陰極に隣接する重合体の領域から見られるものである。このことは、電子の注入は正孔の注入より困難であり、かつ/または電子は正孔より低い移動度を有することを示す。したがって、1 を越える層からの発光は、適切な層を陰極に密着して付着させたデバイスで達成される可能性が高い。他の決定的な特徴は重合体層のバンドギャップである。重合体層の不適切な順序付けは、陰極に隣接して低いバンドギャップの重合体 (MEHPPV) が存在する例 I で認められたように、1 つの層内のみにおける励起子の完全な捕獲に導く。従って、好ましくはバンドギャップは、電荷担体の転送および捕獲を助成するような順序とする。

表1: 4つの多層エレクトロルミネッセンス装置の特性

サンプル番号	I	II	III	IV
層1 厚さ (nm)	共重合体 20	MEHPPV 50	共重合体 20	共重合体 20
層2 厚さ (nm)	PPV 230	PPV 50	MEHPPV 50	PPV 30
層3 厚さ (nm)	MEHPPV 50	共重合体 20	PPV 150	共重合体 20
層4 厚さ (nm)			共重合体 20	
発光の色	赤	オレンジ	オレンジ	黄
量子効率, η (%)	0.30	0.22	0.24	0.16
生成に必要な電界 (V/cm):				
1 mA cm ⁻²	8.0 × 10 ⁴	7.1 × 10 ⁴	7.4 × 10 ⁴	7.1 × 10 ⁴
2 mA cm ⁻²	8.6 × 10 ⁴	7.7 × 10 ⁴	7.9 × 10 ⁴	7.7 × 10 ⁴

重合体層1は、ITO接点の頂部に直接スピコートした。カルシウム接点は、重合体層3（またはデバイスIIIの場合には重合体層4）の頂部に蒸着した。

FIG. 1a

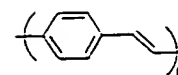


FIG. 1b

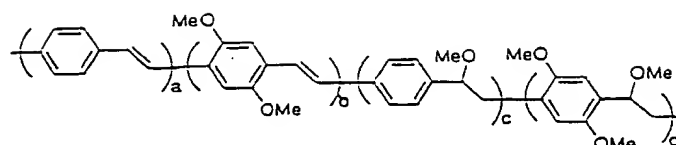
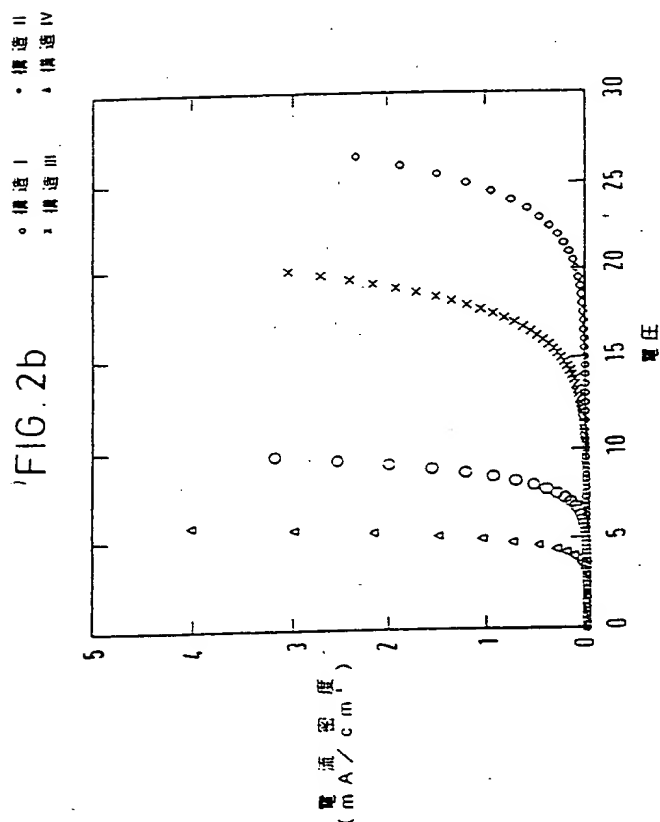
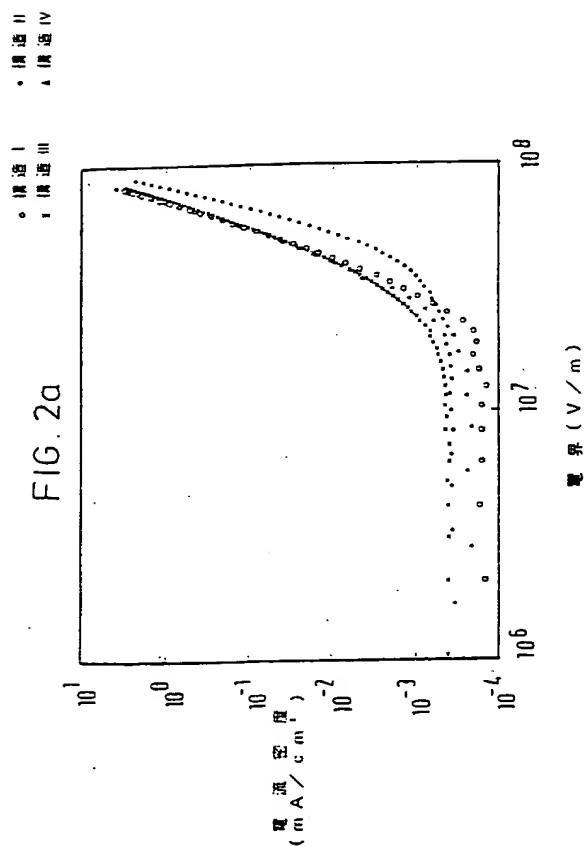
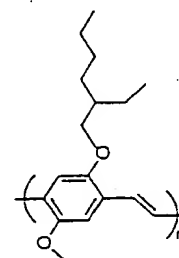


FIG. 1c



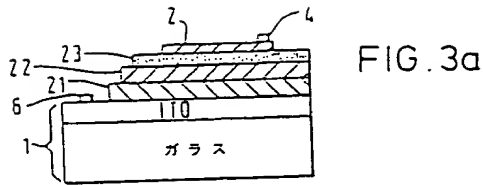


FIG. 3a

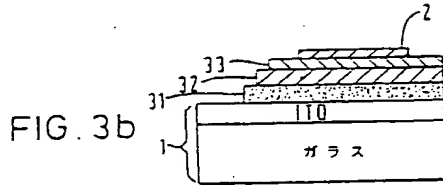


FIG. 3b

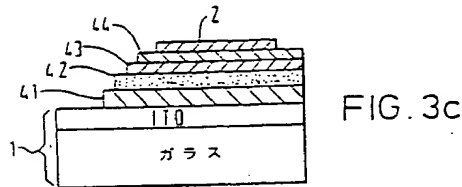


FIG. 3c

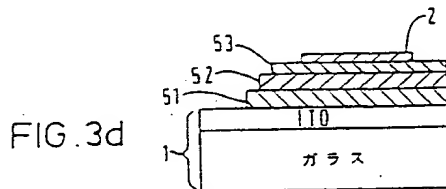


FIG. 3d

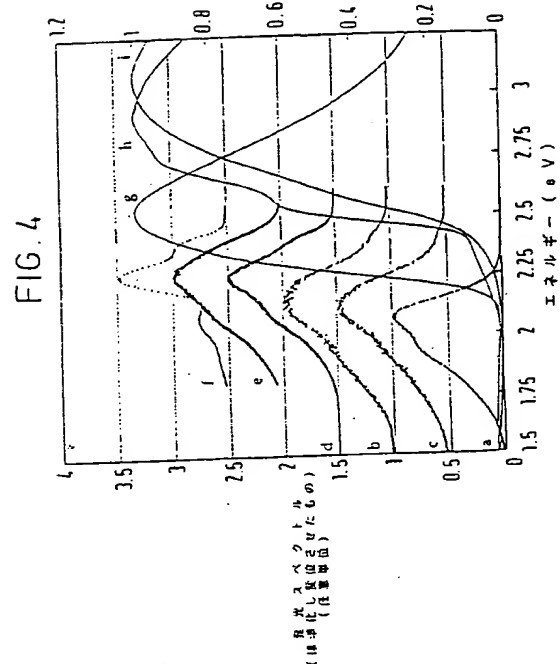


FIG. 4

補正書の翻訳文提出書
(特許法第184条の8)

平成 7年 1月27日

特許庁長官 殿

1. 特許出願の表示 PCT/GB93/01573

2. 発明の名称 エレクトロルミネッセンス装置の製造

3. 特許出願人

住 所 (居所) イギリス国、ケンブリッジ シービー1 2ジェービー
ステーション ロード 13

氏 名 (名称) ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド
(国 籍) イギリス国

4. 代 理 人

住 所 東京都渋谷区代々木二丁目7番7号
池田ビル (〒151) 電話 03-3320-1353
氏 名 (〒66) 芥理士 千 雲 剛

5. 補正書の提出年月日

1994年 8月 2日

6. 添付書類の目録 補正書の翻訳文
上 申 書

1 通
1 通

帯電欠陥への励起子の拡散によるものであることが特定されている。金属注入電極は多くの欠陥状態を与え得るものであり、発光(重合体)層とカルシウム(電極)層との間に付加的な層を導入することにより、効率を実質的に向上させることができる。このためには、ポリ(メチルメタクリレート)PMMAマトリックス中の分子半導体、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(ブチルPBD)が使用されている。この層は、金属接点への励起子の移動を防止すると共に、電子の注入を増強するよう働くものである。これに関連して、「共役重合体に基く発光ダイオード:色および効率の制御」、ビー.エル.バーン(P. L. Burn)、エー.ビー.ホームズ(A. B. Holmes)、エー.クラフト(A. Kraft)、エー.アール.ブラウン(A. R. Brown)、ディー.ディー.シー.ブラッドレイ(D. D. C. Bradley)およびアール.エイチ.フンドレイ(R. H. Friend)、シンポジウムエヌ(N)、エムアールエス(MRS)秋季総会、ボストン、1991年12月、エムアールエス(MRS)シンポジウム議事録、247, 647-654 (1992)を参照することができる。

例えば、PCT/WO92/03490号に記載されているように(この内容を参考によりここに援用する)、PPVはそのバンドギャップを調節するために化学的に改変することができる。例えば、ポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)は、PPVに対して0.4 eV程度レッドシフトする。PPVとポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、PDMeOPVとの共重合体により、バンドギャップの精密な調整(fine-tuning)が可能となる。更に、前駆体残留性基(precursor leaving-groups)の制御した除去により、PPVの場合に対するギャップのレッドおよびブルーシフトの両者が可能となるが、この中、後者は、非共役基の存在による順に沿う共役が中断することによって達成される。

本発明者らは、電極の間に1を越える共役重合体の層を有するデバイスによって顕著な利点が得られることを見出した。この種の構造の1つの利点は、本出願人による同時係属中の出願番号PCT/GB93/01574号(Page White and Farrer Ref. 74 149, \RD) (この内容を参考によりここに援用する)に記載されているように、より広いスペクトルの発光放射を達成することができる点である。

の分子種の準動に依りて、広い電子-正孔捕獲帯域が狭小であるものの、励起子の拡散が広い発光帯域を生成するよう作用する境界からの範囲における準動が見られるのを期待することができる。

従って、エレクトロルミネッセンス装置内における共役重合体の層の正確な厚さおよび配置を、ここに説明するモデルを参照して、重合体バンドギャップ、重合体における電子-正孔移動度、および励起拡散の寿命に関する値を知ることから確認することができる。最初に2つの単純なモデルによってこれらの事例を概説し、2つの機構によって生ずる幅の見積りを与えるものとする。

(i) 電子-正孔捕獲帯域の幅

電子-正孔捕獲がクーロン引力によって媒介され、半径 r 捕獲 (r, \dots, \dots) の球体内で生ずるものとし、この引力は熱エネルギーを超えるものと考えよう。すると：

$$kT = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{capture}}}$$

$$r_{\text{capture}} \leq \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

相対誘電率 ϵ_r について約4の値をとるとすると、室温ではおよそ $r, \dots, \dots \approx 1.4 \text{ nm}$ となる。デバイスを介する電荷のドリフトについての単純なモデルから、界面における担体転送のバリアの非存在下では、正および負の電荷担体の空間電荷密度は低く、電子-正孔捕獲帯域の幅は、例11〜1Vで使用した重合体層の厚さの範囲にあるとモデル化できる。電流密度 j および担体移動度 μ の電界 F では、担体密度 p は次の式によって与えられる：

て、第1の層が、MEHPPV、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルペンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ベンチロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-ドデシロキシ-1,4-フェニレンビニレン)よりなる群から選択されるポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

8. 請求項1乃至4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、半導体共役重合体の第1の層と第2のバリア層との間に第3の層を備え、第3の層が発光性の半導体共役重合体であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

9. 請求項8記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が、テトラヒドロチオフェニウム (THT) 残留基前駆体重合体から加工されたPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

10. 請求項8記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担体注入層に隣接する前駆体から変換された不溶性の共役重合体の第4の層があるものとする特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

11. エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中で可溶性の重合体の第1の層を付着させ、

第2の溶剤の溶液中で前駆体の形態の第2の層を付着させ、装置を熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、工程を含み、可溶性の重合体を損なうことなく前駆体の変換を実施できるよう、前記可溶性の重合体、前記前駆体並びに前記第1および第2の溶剤を選択することと特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

12. エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、前記第1の電荷担体注入層の上に、励起された際に放射を発生するよう選択した

1. エレクトロルミネッセンス装置であって、正の電荷担体を注入し得る第1の電荷担体注入層と、可溶性の共役重合体であって、励起された際に所定の波長の放射を発生するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、負の電荷担体を注入し得る第2の電荷担体注入層と、前記層によって電界をかけることを可能とする手段と、第2の電荷担体注入層と第1の層との間に配置された、不溶性半導体共役重合体の第2のバリア層とを備えることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

2. 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担体注入層がインジウム-酸化錫 (ITO) であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

3. 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の電荷担体注入層がカルシウムであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

4. 請求項1、2または3のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の層が前駆体から共役重合体へと熱変換により変換されたものであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

5. 請求項1、2、3または4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の重合体層も放射を発生し得るものとし、第1および第2の層の厚さが、これらの一部が該装置の発光帯域に少なくとも存在するよう選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

6. 請求項1乃至4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2のバリア層が、PPVおよびPPVの前駆体共重合体から調製される共重合体およびポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン) PDMeOPVよりなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

7. 請求項1乃至4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置におい

バンドギャップを有する可溶性の半導体共役重合体の少なくとも1つの層を付着させ、

当該または最後の1つの可溶性の重合体層の上にバリア層を付着させ、前記バリア層は、不溶性で頑丈な半導体共役重合体からなり、

前記バリア層の上に、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、

工程を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

13. 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置の製造方法において、第2の層を乾燥した後に前駆体の第3の層を配置する工程を更に含み、その後熱処理工程を実施して第2および第3の層の前駆体をそれらの共役重合体へと変換することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

14. 請求項11、12または13のいずれかに記載の製造方法において、重合体および当該またはそれぞれの前駆体を配置する工程をスピンコートにより行うことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

15. 請求項11記載の製造方法において、可溶性の重合体の第1の層を、クロロホルム、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフランのようなエーテル、シクロヘキサノンのようなケトンよりなる群から選択される第1の溶剤の溶液中でMEHPPVとすることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

16. 請求項10または14記載の製造方法において、前駆体の形態の第2の層を、メタノールおよび水よりなる群から選択される溶液中のPPVとすることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

17. 請求項11乃至15のいずれかに記載の製造方法によって製造したことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

Form PCT/ISA/230 (continued) (April 2013)

From PCT/US2000/001000, which is hereby incorporated by reference.

GB 9101573
SA 77290

29/09/93

For more details about the contest : see Official Journal of the European Communities, No. 12/83

フロントページの続き

(72)発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナ
ー

イギリス国、ケンブリッジシャイアー エ
スジー 8 5 キューティー ニュー ウィ
ンポール ケンブリッジ ロード 48

(72)発明者 パーン ポール レスリー

イギリス国、オックスフォード オーエッ
クス 1 3 キューワイ サウス パークス
ロード ダイソン ベリンズ ラボラトリ
ー (番地なし)

(72)発明者 クラフト アルノ

ドイツ連邦共和国、ディー40231 デュッ
セルドルフ カールーゲッセン ストラ
ーセ 170

(72)発明者 ブラウン アダム リチャード

オランダ国、ヴァル ケンスウアード
553 ビーイー デ クレイエンピーク
199

(72)発明者 バローグス ジェリミー ヘンリー

イギリス国、ケンブリッジ シービー 5
8 エヌエイチ リバーサイド 51

(72)発明者 グリーンハム ネイル

イギリス国、ケンブリッジ シービー 2
1 ティーエル トリニティー レーン ク
レア カレッジ (番地なし)